

6/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009923873 **Image available**

WPI Acc No: 1994-191584/199423

Fluorosiloxane-contg. monomers - useful for prepn. of biomedical materials e.g. contact lenses, produced by attaching polar fluorinated side gp. to vinyl and acryl functional siloxane monomers

Patent Assignee: BAUSCH & LOMB INC (BAUL)

Inventor: KUNZLER J F; OZARK R M; KUNZLER J R; KUNZLER J; OZARK R

Number of Countries: 047 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 5321108	A	19940614	US 9317056	A	19930212	199423 B
WO 9418253	A1	19940818	WO 94US1015	A	19940128	199434
AU 9461670	A	19940829	AU 9461670	A	19940128	199501
			WO 94US1015	A	19940128	
EP 683799	A1	19951129	EP 94908661	A	19940128	199601
			WO 94US1015	A	19940128	
BR 9405839	A	19951205	BR 945839	A	19940128	199607
			WO 94US1015	A	19940128	
AU 669058	B	19960523	AU 9461670	A	19940128	199628
JP 8506841	W	19960723	JP 94518112	A	19940128	199650
			WO 94US1015	A	19940128	
CN 1117739	A	19960228	CN 94191165	A	19940128	199742
EP 683799	B1	19971229	EP 94908661	A	19940128	199805
			WO 94US1015	A	19940128	
DE 69407573	E	19980205	DE 607573	A	19940128	199811
			EP 94908661	A	19940128	
			WO 94US1015	A	19940128	
ES 2114181	T3	19980516	EP 94908661	A	19940128	199826
SG 47856	A1	19980417	SG 964744	A	19940128	199827
CA 2154660	C	20000620	CA 2154660	A	19940128	200043
			WO 94US1015	A	19940128	
MX 187825	B	19980114	MX 941067	A	19940210	200046
CN 1273978	A	20001122	CN 94191165	A	19940128	200116
			CN 2000108172	A	19940128	

Priority Applications (No Type Date): US 9317056 A 19930212

Cited Patents: EP 338656; EP 412485; WO 8203397

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

US 5321108 A 9 C08F-018/20

WO 9418253 A1 E 55 C08F-283/12

Designated States (National): AU BB BG BR BY CA CN CZ FI HU JP KP KR KZ
LK MG MN MW NO NZ PL RO RU SD SK UA VNDesignated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL
OA PT SE

AU 9461670 A C08F-283/12 Based on patent WO 9418253

EP 683799 A1 E C08F-283/12 Based on patent WO 9418253

Designated States (Regional): DE ES FR GB IE IT

BR 9405839 A C08F-283/12 Based on patent WO 9418253

AU 669058 B C08G-077/385 Previous Publ. patent AU 9461670

Based on patent WO 9418253

JP 8506841 W 39 C08G-077/20 Based on patent WO 9418253

CN 1117739 A C08G-077/38

EP 683799 B1 E 22 C08F-283/12 Based on patent WO 9418253

Designated States (Regional): DE ES FR GB IE IT

DE 69407573 E C08F-283/12 Based on patent EP 683799

			Based on patent WO 9418253
ES 2114181	T3	C08F-283/12	Based on patent EP 683799
SG 47856	A1	C08F-283/12	
CA 2154660	C E	C08G-077/20	Based on patent WO 9418253
MX 187825	B	C08F-018/020	
CN 1273978	A	C08G-077/385	Div ex application CN 94191165

Abstract (Basic): US 5321108 A

Improving the solubility of vinyl- and acryl-functional siloxane-contg. monomers in a hydrophilic monomer comprises attaching to the siloxane-contg. monomers a Polar fluorinated side gp. having a hydrogen atom attached to a terminal difluoro-substd. C-atom.

Also claimed is the siloxane-contg. monomers produced and a monomer-mixt. contg. the monomer and a hydrophilic monomers.

The monomer is pref. of formula (I), (II) or (III) where R = 1-10C alkyl or alkylene opt. having ether linkages between C atoms; R1-R4 = opt. halogen substd. 1-18C monovalent hydrocarbon which opt. has ether linkages between C-atoms; x = greater than or equal to 0; y = greater than or equal to 1; x+y = 2-1000; R5 = fluorinated side gp. of formula D-(CF2)2-H (esp. (CH2)3-O-CH2-(CF2)z-H D = 1-10C alkyl or alkylene opt. having ether linkages between C-atoms; Z = 1-20; A = activated satd. gp. such as ester or amide of (meth)acrylic acid; R6 = H or Me; x1 = 1,2 or 3; y1 = 0,1 or 2; x1+y1 = 3; R7 = CH2. The monomer is comprised of 2-200 (esp. 100) repeating siloxy units.

USE/ADVANTAGE - The fluorosiloxane-contg. monomers are esp. useful for the prepn. of biomedical devices such as contact lenses; intraocular implants, and other prostheses esp. soft hydrogel contact lenses. The monomers can also be used for producing heart valves and other biomedical devices. The monomers enable prodn. of hydrolytically stable polymeric system having the benefits of polysiloxane-contg. monomers for O2 permeability and material strength and fluorinated side gps. for resistance without use of compatibilisers or solubilisers.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 683799 B

Improving the solubility of vinyl- and acryl-functional siloxane-contg. monomers in a hydrophilic monomer comprises attaching to the siloxane-contg. monomers a Polar fluorinated side gp. having a hydrogen atom attached to a terminal difluoro-substd. C-atom.

Also claimed is the siloxane-contg. monomers produced and a monomer-mixt. contg. the monomer and a hydrophilic monomers.

The monomer is pref. of formula (I), (II) or (III) where R = 1-10C alkyl or alkylene opt. having ether linkages between C atoms; R1-R4 = opt. halogen substd. 1-18C monovalent hydrocarbon which opt. has ether linkages between C-atoms; x = greater than or equal to 0; y = greater than or equal to 1; x+y = 2-1000; R5 = fluorinated side gp. of formula D-(CF2)2-H (esp. (CH2)3-O-CH2-(CF2)z-H D = 1-10C alkyl or alkylene opt. having ether linkages between C-atoms; Z = 1-20; A = activated satd. gp. such as ester or amide of (meth)acrylic acid; R6 = H or Me; x1 = 1,2 or 3; y1 = 0,1 or 2; x1+y1 = 3; R7 = CH2. The monomer is comprised of 2-200 (esp. 100) repeating siloxy units.

USE/ADVANTAGE - The fluorosiloxane-contg. monomers are esp. useful for the prepn. of biomedical devices such as contact lenses; intraocular implants, and other prostheses esp. soft hydrogel contact lenses. The monomers can also be used for producing heart valves and other biomedical devices. The monomers enable prodn. of hydrolytically stable polymeric system having the benefits of polysiloxane-contg. monomers for O2 permeability and material strength and fluorinated side gps. for resistance without use of compatibilisers or solubilisers.

Dwg.0/0

Derwent Class: A26; A41; A96; D22; E11; P81

International Patent Class (Main): C08F-018/020; C08F-018/20; C08F-283/12;
C08G-077/20; C08G-077/38; C08G-077/385
International Patent Class (Additional): C08F-030/008; C08F-030/08;
C08F-220/54; C08F-226/00; C08F-230/008; C08F-230/08; C08F-299/08;
C08G-077/024; C08G-077/04; C08G-077/24; C08L-083/04; G02B-001/04;
G02C-007/04

?

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Übersetzung der
europäischen Patentschrift

①7 EP 0 683 799 B 1

①0 DE 694 07 573 T 2

①1 Int. Cl.⁶:
C 08 F 283/12
C 08 F 30/08
C 08 G 77/38
G 02 B 1/04

②1 Deutsches Aktenzeichen:	694 07 573.6
②6 PCT-Aktenzeichen:	PCT/US94/01015
②6 Europäisches Aktenzeichen:	94 908 661.5
②7 PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 94/18253
②6 PCT-Anmeldetag:	28. 1. 94
②7 Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	18. 8. 94
②7 Erstveröffentlichung durch das EPA:	29. 11. 95
②7 Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	29. 12. 97
②7 Veröffentlichungstag im Patentblatt:	16. 4. 98

③0 Unionspriorität:

17056

12. 02. 93 US

⑦3 Patentinhaber:

Bausch & Lomb Inc., Rochester, N.Y., US

⑦4 Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
Anwaltssozietät, 80538 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IE, IT

⑦2 Erfinder:

KUNZLER, Jay, F., Canandaigua, NY 14424, US;
OZARK, Richard, M., Solvay, NY 13209, US

⑤4 FLUORSILOXANHYDROGELE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 07 573 T 2

DE 694 07 573 T 2

5

Die Erfindung bezieht sich auf Polysiloxan enthaltende Monomere mit wenigstens einer polaren, fluorierten Seitenkette. Die hier beschriebenen Monomere können zusammen mit hydrophilen Monomeren verwendet werden, um Polymerisationsprodukte zu bilden, die für die Herstellung von "harten" oder "weichen" Kontaktlinsen, intraokularen Implantaten sowie für andere Prothesen und insbesondere für "weiche" Hydrogel-Kontaktlinsen geeignet sind.

Auf dem Gebiet der Kontaktlinsen müssen verschiedene Faktoren kombiniert werden, um ein Material zu erhalten, welches über die geeigneten Eigenschaften verfügt. Die Sauerstoffpermeabilität, die Benetzbarkeit, die Materialfestigkeit und die Stabilität sind einige dieser Faktoren, die sorgfältig ausbalanciert sein müssen, um eine nützliche Kontaktlinse zu erzielen. Da bei der Hornhaut die Sauerstoffzuführung ausschließlich über den Kontakt mit der Atmosphäre erfolgt, ist eine gute Sauerstoffpermeabilität eine kritische Eigenschaft für jedes Kontaktlinsenmaterial. Die Benetzbarkeit ist deshalb wichtig, da die Linse bei einer nicht ausreichenden Benetzung nicht geschmiert bleibt und somit nicht komfortabel in dem Auge getragen werden kann. Eine optimale Kontaktlinse sollte somit sowohl über eine ausgezeichnete Sauerstoffpermeabilität als auch über eine ausgezeichnete Benetzbarkeit durch die Tränenflüssigkeit verfügen.

Polysiloxanmaterialien sind nützliche Materialien für die Herstellung von Kontaktlinsen, da sie neben anderen Eigenschaften auch über eine sehr gute Sauerstoffpermeabilität verfügen: siehe die US-Patente Nrn. 4 153 641 und 4

189 546. Polysiloxane sind jedoch im allgemeinen hydrophob. Bestimmte hydrophile, funktionelle Gruppen können an die Polysiloxan enthaltenden Monomere oder an Prepolymere gebunden werden, um deren Benetzbarkeit zu verbessern: siehe die US-Patente Nrn. 4 260 725 und 4 259 467. Es sind
5 jedoch viele hydrophile Co-Monomere bekannt, die mit den Polysiloxan-Monomeren in der Monomermischung inkompatibel sind, so daß die Gegenwart von Lösungsvermittler und Kompatibilitätsmitteln notwendig ist, um eine geeignete Polymerisation der Monomermischung zu erzielen. Ohne solche Kompatibilitätsmittel könnte ggf. das Copolymer überhaupt nicht polymerisieren, wobei dies in einem unterschiedlichen Ausmaß zu einer Phasentrennung
10 führen kann, wodurch das polymerisierte Material undurchsichtig wird.

Zusätzlich zu den Anforderungen der Sauerstoffpermeabilität, der Benetzbarkeit und der Kompatibilität sollten die Kontaktlinsenmaterialien Ablagerungen widerstehen. Einige Polysiloxanmaterialien tendieren dazu, Ablagerungen an-
15 zuhäufen. Die Fluorierung von bestimmten Polysiloxanmonomeren ist bekannt, um die Resistenz gegenüber Ablagerungen zu erhöhen: siehe beispielsweise die US-Patente Nrn. 4 440 918, 4 990 582, 4 954 587, 5 079 319 und 5 010 141.

20 Fluorierte Polysiloxane mit nützlichen Eigenschaften für Nicht-Hydrogel-Kontaktlinsen sind in den US-Patenten Nrn. 4 810 764 und 5 142 009 offenbart. Bei weiteren Experimenten mit diesen Materialien wurde ermittelt, daß ein Hydrogel, welches den durch die Siloxangruppe vermittelten Vorteil der Sauerstoffpermeabilität sowie die durch die fluorierten Gruppen vermittelte Lipidresistenz aufweist besonders vorteilhaft sein würde. Da jedoch die fluorierten
25 Polysiloxanmonomere nur schwer in den verwendeten hydrophilen Monomeren löslich sind, ist es schwierig, brauchbare Hydrogelformulierungen für Kontaktlinsen durch diesen Weg herzustellen. Wenn die Co-Monomere nicht aus-

reichend löslich zueinander sind, wird eine Phasentrennung auftreten, wodurch die polymerisierten Materialien undurchsichtig werden. Solch ein Ergebnis ist für ein Material nicht wünschenswert, welches transparent sein muß wie eine Kontaktlinse.

5

Kompatibilitätswmittel oder Lösungsvermittler, wie Methylethylketon (MEK) werden verwendet, um bestimmte fluorierte, Siloxan enthaltende Monomere zur Bildung von Folien oder Linsen in Lösung zu bringen. Solche Lösungsvermittler und Kompatibilitätswmittel beeinflussen jedoch oft die Reinheit und müssen
10 somit aus dem erzielten Polymer extrahiert werden. Solch eine Extraktion erfordert zusätzliche Verarbeitungsschritte. Wenn ferner in der Polarität zwischen dem Siloxan enthaltenden Monomer und dem hydrophilen Monomer ein großer Unterschied vorliegt, werden die Co-Monomere selbst in Gegenwart von Lösungsvermittlern, wie MEK, nicht in Lösung bleiben.

15

Für eine Hydrogel-Formulierung wäre somit ein hydrolytisch stabiles, polymeres System von großem Vorteil, welches den Nutzen der Polysiloxan enthaltenden Monomere für die Sauerstoffpermeabilität und für die Materialfestigkeit und den Nutzen der fluorierten Seitengruppen für die Beständigkeit ohne die
20 Verwendung von Kompatibilitätswmittel oder Lösungsvermittlern umfaßt.

25

Es wurde entdeckt, daß die Kompatibilität und die Löslichkeit von fluorierten Polysiloxanen in hydrophilen Co-Monomeren stark verbessert werden kann, wenn ein polarer, fluorierte Pfropf oder Seitengruppe mit einem Wasserstoffatom, das an ein endständiges, Difluor-substituiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, an eine Siloxangruppe in einem Polysiloxan enthaltenden Monomer gebunden ist. Wenn dieses Wasserstoffatom an dem terminalen, difluorierten Kohlenstoffatom vorhanden ist, ist das fluorierte Polysiloxan in den hydrophilen Co-Monomeren insoweit löslich, daß keine zusätzlichen Kompatibilitätswmittel

oder Lösungsvermittler notwendig sind. Wenn das endständige Wasserstoffatom durch eine Fluorgruppe ersetzt wird, wird die Löslichkeit derart drastisch beeinflusst, daß die hydrophilen Co-Monomere in dem vollständig fluorierten, Siloxan enthaltenden Monomer unlöslich sind.

5

Die hier offenbarten, fluorierten, Polysiloxan enthaltenden Monomere zeigen in überraschender Weise eine hervorragende Kompatibilität, da sie sehr gut in verschiedenen hydrophilen Verbindungen löslich sind, wie N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-N-Dimethylacrylamid (DMA), wobei kein Bedarf für die Zugabe von Kompatibilitätsmittel oder Lösungsvermittlern besteht.

10

Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird insbesondere ein Verfahren zur Verbesserung der Löslichkeit eines Polysiloxan enthaltenden Monomers in einem hydrophilen Monomer bereitgestellt, welches ein Anheften einer polaren, fluorierten Seitengruppe mit einem Wasserstoffatom, das an ein terminales, Difluor-substituiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, an das Polysiloxan enthaltende Monomer umfaßt, wobei die fluorierte Seitengruppe die schematische Darstellung

15

20



hat, worin

z 1 bis 20 ist und

25

D eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Polymerisationsprodukt bereitgestellt, das wenigstens ein Polysiloxan enthaltendes Monomer, welches eine polare, fluorierte Seitengruppe mit einem Wasserstoffatom aufweist, das

an das terminale, Difluor-substituierte Kohlenstoffatom gebunden ist, und wenigstens ein hydrophiles Monomer umfaßt, wobei die fluoriierte Seitengruppe die allgemeine schematische Darstellung



aufweist, worin

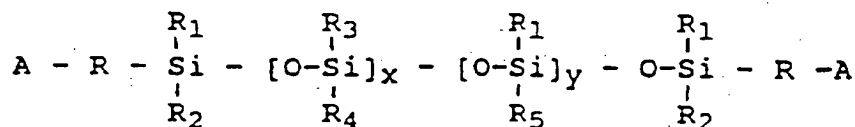
$z = 1$ bis 20 ist und

10 D eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann.

Der Ausdruck "Seitengruppe" bezieht sich hier auf jede Kette, die von einer Siloxangruppe abzweigt, und kann eine Seitenkette sein, wenn das Siloxan in der Hauptkette der Polymerstruktur vorliegt. Wenn die Siloxangruppe sich nicht in der Hauptkette befindet, wird der fluoriierte Strang oder die Kette, die von der Siloxangruppe abzweigt, eine Seitenkette sein, die sich von der Siloxan-Seitenkette erstreckt.

20 Das "terminale" Kohlenstoffatom bezieht sich auf ein Kohlenstoffatom, welches am weitesten entfernt von der Siloxangruppe angeordnet ist, an welcher der fluoriierte Strang oder die Seitengruppe angeheftet ist.

25 Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Siloxan enthaltendes Monomer mit der folgenden allgemeinen, schematischen Darstellung bereitgestellt:



,worin

R eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann;

R₁-R₄ unabhängig voneinander ein monovalenter Kohlenwasserstoffrest oder ein Halogen-substituierter, monovalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sein kann, der zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann;

x ≥ 0 ist;

y ≥ 1 ist;

x + y = 2 bis 1000 und

z 1 bis 20 ist und

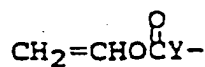
R₅ eine fluorierte Seitengruppe mit der allgemeinen chemischen Darstellung



ist, worin z 1 bis 20 ist;

D eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann; und

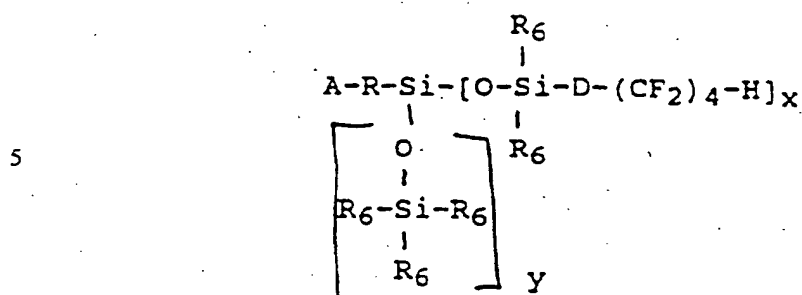
A eine aktivierte, ungesättigte Gruppe, wie ein Ester oder ein Amid von einer Acryl- oder einer Methacrylsäure, oder eine Gruppe ist, die durch die allgemeine Formel dargestellt



ist, worin

Y -O-, -S- oder -NH- ist.

8 10.12.97



10

dargestellt sind, worin

15 A eine aktivierte, ungesättigte Gruppe ist, wie ein Ester oder ein Amid einer Acryl- oder einer Methacrylsäure;

R₆ CH₃ oder H ist;

R eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann;

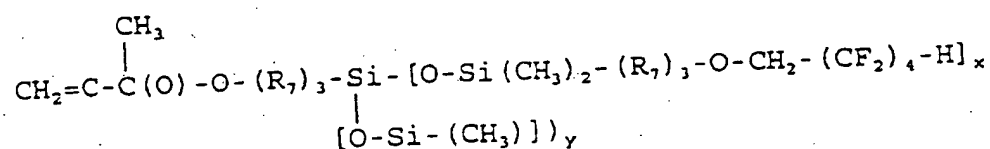
20 D eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann;

$x = 1, 2$ oder 3 ist;

$y = 0, 1$ oder 2 ist und

$$x + y = 3.$$

25 Ferner sind fluorierte, sperrige Polysiloxanylalkyl-Monomere der folgenden Formel



bevorzugt, worin

$R_7 CH_2$ ist;

x 1, 2 oder 3 ist;

y 0, 1 oder 2 ist und

$x + y = 3$.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Monomermischung bereitgestellt, die wenigstens ein fluoriertes, Polysiloxan enthaltendes Monomer nach der Erfindung und wenigstens ein hydrophiles Monomer umfaßt.

Es wird ferner ein Verfahren zur Herstellung eines fluorierten, Polysiloxan enthaltenden Polymers bereitgestellt, welches die Schritte (a) der Bereitstellung einer Monomermischung nach der Erfindung und (b) der Aushärtung dieser Monomermischung umfaßt.

Die fluorierten, Polysiloxan enthaltenden Monomere nach der Erfindung kombinieren die wünschenswerten Merkmale der bekannten, hydrophilen Seitenketten-Polysiloxane, wie die relative Kompatibilität mit hydrophilen Monomeren, mit der verbesserten Ablagerungsresistenz von der fluorierten Gruppe. Die gewünschten Eigenschaften für Kontaktlinsen können durch die Verwendung von diesen Monomeren beeinflusst und gesteuert werden. Beispielsweise können bestimmte Hydrogeleigenschaften in dem polymerisierten, fluorierten Polysiloxan-Copolymer durch die Veränderung des relativen Verhältnisses der Co-Monomere (das oben erwähnte, fluorierte Polysiloxan-Monomer zu dem hydrophilen Monomer oder den Monomeren) verändert werden.

Die relative Weichheit oder Härte der Kontaktlinsen, die aus den erzielten Polymeren nach der Erfindung hergestellt werden, kann durch Abnahme oder Zunahme des Molekulargewichtes des Polysiloxanmonomers, welches end-

ständig die aktivierte, ungesättigte Gruppe aufweist, variiert werden oder durch die Veränderung des Prozentsatzes der vorliegenden Co-Monomere. Im allgemeinen wächst die Weichheit des Materials mit dem Verhältnis der Polysiloxaneinheiten zu den Endkappeneinheiten.

5

Obgleich die Erfindung die Verwendung des fluorierten Polysiloxan-Monomers für "harte" und "weiche" Kontaktlinsen beabsichtigt, sind die offenbarten Formulierungen insbesondere für die Herstellung von "weichen" Hydrogel-Kontaktlinsen nützlich. Eine Linse wird als "weich" angesehen, wenn sie ohne Bruch nach hinten auf sich selbst gefaltet werden kann.

10

Ein Hydrogel ist ein hydratisiertes, vernetztes Polysiloxansystem, welches Wasser in einem Gleichgewichtszustand enthält. Silikon-Hydrogele (d.h. Hydrogele, die Silikon enthalten) werden in der Regel durch die Polymerisation einer Mischung hergestellt, die wenigstens ein Silikon enthaltendes Monomer und wenigstens ein hydrophiles Monomer enthalten. Sowohl das Silikon enthaltende Monomer als auch das hydrophile Monomer kann als Vernetzungsmittel (ein Vernetzer) fungieren, was als ein Monomer mit mehrfachen, polymerisierbaren Funktionalitäten definiert ist. Alternativ kann ein zusätzlicher Vernetzer verwendet werden.

15

20

Wenn der Ausdruck "aktiviert" hier mit dem Ausdruck "ungesättigte Gruppe" verwendet wird, bedeutet dies, daß eine ungesättigte Gruppe, die aktiviert ist, eine Gruppe ist, die einen Substituenten hat, der eine freie Radikalpolymerisation erleichtert. Diese aktivierten, ungesättigten Gruppen werden polymerisiert, um die Polymere nach der Erfindung zu bilden. Die aktivierenden Gruppen tendieren vorzugsweise zu einer Polymerisation unter milden Bedingungen, wie unter Umgebungstemperaturen.

25

Wenn der Ausdruck "Polymerisation" hier verwendet wird, bezieht er sich auf die Polymerisation von Doppelbindungen der Polysiloxane, die polymerisierbare, ungesättigte Gruppen als Endkappen aufweisen, was zu einem vernetzten, dreidimensionalen Netzwerk führt.

5

Bezeichnungen, wie "(Meth)acrylat" oder "(Meth)acrylamid", bezeichnen hier eine optionale Methylsubstitution. So umfaßt beispielsweise (Meth)acrylat sowohl Acrylat als auch Methacrylat, und -N-Alkyl(meth)acrylamid umfaßt sowohl N-Alkylacrylamid und N-Alkylmethacrylamid.

10

Der Ausdruck "Prepolymer" bezeichnet ein Monomer, das ein hochmolekulares Monomer sein kann, welches wenigstens zwei polymerisierbare Gruppen enthält. Die Monomere, die zu der Monomermischung nach der Erfindung hinzugefügt werden, können Monomere oder Prepolymere sein. Es ist somit klar, daß die Ausdrücke "Silikon enthaltende Monomere" und "hydrophile Monomere" auch die entsprechenden Prepolymere umfassen. Beispiele für solche Monomere können gefunden werden in den US-Patenten Nrn. 4 136 250, 4 153 641, 4 740 533, 5 034 461 und 5 070 215.

15

20

Die Ausdrücke "geformte Artikel zur Verwendung in biomedizinischen Anwendungen" oder "biomedizinische Vorrichtungen oder Materialien" bedeuten, daß die hier offenbarten Hydrogelmaterien physikochemische Eigenschaften aufweisen, die sie für einen verlängerten Kontakt mit lebendem Gewebe, Blut und Schleimhäuten geeignet machen.

25

Die Monomere nach der Erfindung können verwendet werden, um sehr stark benetzbare Hydrogele mit idealer Steifheit, Sauerstoffpermeabilität und anderen physikalischen Eigenschaften herzustellen. Solche Silikon enthaltende

Hydrogele sind zur Verwendung als biomedizinische Vorrichtungen, wie Kontaktlinsen, sehr gut geeignet.

5 Bestimmte vernetzte Polymermaterialien, wie jene nach der Erfindung, können polymerisiert werden, um ein hartes, wasserfreies Xerogel herzustellen. Xerogele sind nicht-hydratisierte Hydrogelformulierungen, die physikalisch verändert werden können, um ihnen beispielsweise durch Bearbeitung optische Eigenschaften zu verleihen, und die dann hydratisiert werden und so ihren Wassergehalt und die optischen Eigenschaften beibehalten.

10 Bevorzugte Polysiloxan-Monomere nach der Erfindung mit Acrylkappen sind solche, die etwa 1 bis etwa 200 sich wiederholende Siloxyeinheiten aufweisen und insbesondere solche, die etwa 100 sich wiederholende Siloxyeinheiten haben.

15 Die fluorierten, sperrigen, Polysiloxanylalkyl(meth)acrylat enthaltende Monomere nach der Erfindung sind ausgezeichnete Materialien für die Verwendung mit "harten" und "weichen" Systemen, die Hydrogele sein können oder nicht. Die bevorzugten, sperrigen Polysiloxanylalkyl(meth)acrylat enthaltende
20 Monomere sind beispielsweise Methacryloxypropyl-tris (octafluorpentyloxypropyldimethylsiloxy) silane.

Die bevorzugten fluorierten Seitengruppen sind Propyloxyoctafluorpentane, Propyloxytetrafluorpropane und Propyloxydodecaheptane, wobei die Pro-
25 pyloxyoctafluorpentane am bevorzugtesten sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform nach der Erfindung wird in einer Monomermischung mehr als ein Typ eines Polysiloxanmonomers, wobei wenigstens ein Monomer ein polares, fluoriertes, Siloxan enthaltendes Mono-

mer, wie hier definiert, mit wenigstens zwei hydrophilen Monomeren polymerisiert, um ein Kontaktlinsenmaterial herzustellen.

5 Zusätzliche hydrophile Monomere können in die Polymerzusammensetzungen nach der Erfindung zugefügt werden, um Hydrogele zu bilden. Solche bevorzugte, hydrophile Monomere können sowohl Acryl als auch Vinyl enthalten und können als Vernetzer verwendet werden. Der Ausdruck "Vinyltyp" oder "Vinyl enthaltende" Monomere bezieht sich auf nicht-acrylische Monomere, welche die Vinylgruppierung ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) enthalten. Solche hydrophilen, Vinyl enthaltende Monomere können bekannterweise relativ einfach polymerisieren.

10 "Acryltyp" oder "Acrylenthaltende Monomere" sind solche Monomere, welche die Acrylgruppe ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COX}$) enthalten,



wobei R H oder CH_3 ist und X O oder NH ist.

15

Bevorzugte, hydrophile, Vinyl enthaltende Monomere, die in die Hydrogele nach der Erfindung eingelagert werden können, umfassen Monomere, wie N-Vinylactame (z.B. N-Vinylpyrrolidon (NVP)), N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinyl-N-Ethylacetamid, N-Vinyl-N-Ethylformamid, N-Vinylformid, wobei NVP am bevorzugtesten ist.

20

25

Bevorzugte, hydrophile Acryl enthaltende Monomere, die in das Hydrogel nach der Erfindung eingelagert werden können, umfassen hydrophile Monomere, wie N,N-Dimethylacrylamid (DMA), 2-Hydroxyethylmethacrylat, Glycerinmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, Methacrylsäure und Acrylsäure, wobei DMA am bevorzugtesten ist.

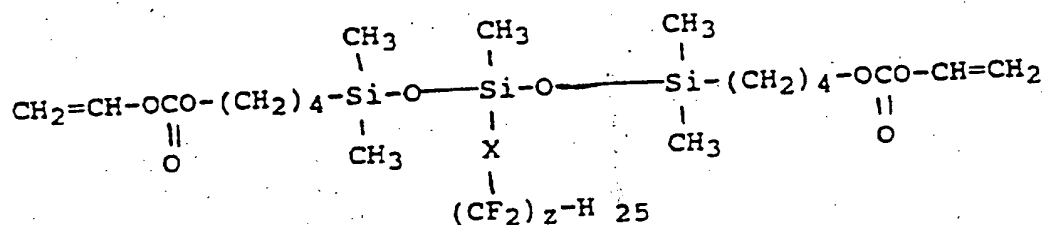
Das relative Verhältnis (Gewichtsprozent) des Siloxan enthaltenden Monomers zu dem Gesamtgewichtsprozentsatz der Co-Monomermischung ist vorzugs-

weise 10 bis 85 %, insbesondere 20 bis 70 % und am bevorzugtesten 25 bis 40 %. Das relative Verhältnis (Gewichtsprozent) der hydrophilen Monomere zu dem Gesamtgewichtsprozentsatz der Co-Monomermischung ist vorzugsweise 20 bis 90 %, insbesondere 30 bis 80 % und am bevorzugtesten 50 bis 60 %.

5

Die bevorzugten, Silikon enthaltenden Vinylcarbonat- oder Vinylcarbamat-Monomere umfassen: 1,3-bis [4-Vinyloxycarbonyloxy] but-1-yl] tetramethyldi-siloxan; 3-(Trimethylsilyl) propylvinylcarbonat; 3-(Vinyloxycarbonylthio) propyl-[tris (trimethylsiloxy) silan]; 3-[Tris (trimethylsiloxy) silyl] propylvinylcarbamate; 3-[Tris-(trimethylsiloxy) silyl] propylallylcarbamate; 3-[Tris (trimethylsiloxy) silyl] propylvinylcarbonat; t-Butyldimethylsiloxyethylvinylcarbonat; Trimethylsilyl-ethylvinylcarbonat; Trimethylsilylmethylvinylcarbonat und "V₂D₂₅", wie in der folgenden Formel gezeigt:

15



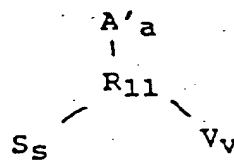
20

worin X eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann, und worin z 1 bis 20 ist.

25

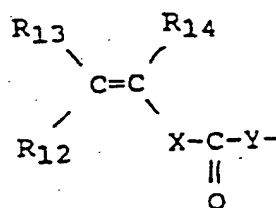
Falls es wünschenswert ist, sowohl ein Acryl enthaltendes, hydrophiles Monomer als auch ein Vinyl enthaltendes, hydrophiles Monomer in das Silikon enthaltende Polymer nach der Erfindung einzulagern, kann ein weiteres Vernetzungsmittel, das sowohl eine Vinyl- und eine Acryl-polymerisierbare Gruppe hat, verwendet werden, da diese hydrophilen Vinyl- und Acryl-Monomere verschiedene Reaktivitätsverhältnisse aufweisen und mit sehr unterschiedlichen

Raten copolymerisieren oder überhaupt nicht copolymerisieren. Solche Vernetzer, wie Methacryloxyethylvinylcarbonat (HEMAVc) und Methacryloylethylvinylcarbammat, erleichtern die Copolymerisation der Co-Monomere und sind Gegenstand der anhängigen und gemeinsam übertragenen US-Patentanmeldung Nr. 07/922 452, eingereicht am 30. Juli 1992. Solche Vernetzer sind durch die folgende schematische Darstellung repräsentiert:

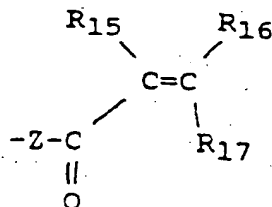


,worin

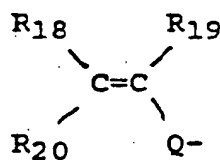
V eine Vinyl enthaltende Gruppe bezeichnet, welche die folgende Formel hat:



A' eine Acryl enthaltende Gruppe bezeichnet, welche die folgende Formel aufweist:



S eine Styrol enthaltende Gruppe bezeichnet, welche die folgende Formel aufweist:



, worin

R₁₁ ein Alkylrest ist, der abstammt von substituierten und nicht-substituierten Kohlenwasserstoffen, Polyalkylenoxid, Poly(perfluor)alkylenoxid, Polydimethylsiloxan mit Dialkyl-Kappe, Polydimethylsiloxan mit Dialkyl-Kappe und modifiziert mit Fluoralkyl- oder Fluorethergruppen;

R₁₂-R₂₀ unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sind;

Q eine organische Gruppe ist, die aromatische Komponenten mit 6-30 Kohlenstoffatomen enthält;

X, Y und Z unabhängig voneinander O, NH oder S sind;

v 1 oder größer ist;

a, s unabhängig größer als oder gleich 0 sind und

a + s größer als oder gleich 1 ist.

Solche Vernetzer helfen, das erzielte Copolymer total UV-aushärtbar zu machen. Das Copolymer könnte jedoch auch allein durch Hitze oder durch eine kombinierte UV- und Hitze-Behandlung ausgehärtet werden. Es ist somit verständlich, daß die notwendigen Licht- und thermischen Initiatoren, die für das Aushärten des Polymers erforderlich sind, hier enthalten sein können, wie dies für Fachleute naheliegend ist.

Andere Vernetzungsmittel, die in das Silikon enthaltende Hydrogel nach der Erfindung eingelagert werden können, umfassen Polyvinyl, in typischer Weise die Di- oder Trivinylmonomere, sehr allgemein die Di- oder Tri(meth)acrylate von zweiwertigem Ethylenglykol, Triethylenglykol, Butylenglykol, Hexan-1,6-dol, Thiodiethylenglykol-diacrylat und -methacrylat; Neopentylglycoldiacrylat; Trimethylolpropantriacyrat und ähnliches; N,N'-Dihydroxyethylen-bisacrylamid und -bismethacrylamide; auch Diallylverbindungen, wie Diallylphthalat und Triallylcyanurat; Divinylbenzol; Ethylenglycoldivinylether; und die (Meth)acrylatester der Polyole, wie Triethanolamin, Glycerin, Pentanerythritol, Butylenglykol, Mannit und Sorbit. Beispiele umfassen ferner N,N-Methylen-bis(meth)acrylamid, sulfoniertes Divinylbenzol und Divinylsulfon. Ferner sind die Reaktionsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit ungesättigten Isocyanaten nützlich, z.B. das Reaktionsprodukt von 2-Hydroxyethylmethacrylat mit 2-Isocyanatethylmethacrylat (IEM), wie in dem US-Patent Nr. 4 954 587 offenbart.

Andere bekannte Vernetzungsmittel sind Polyether-Bisurethan-Dimethacrylate, wie in dem US-Patent Nr. 4 192 827 beschrieben, und solche Vernetzer, die durch Reaktion von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetramethylenglykol mit 2-Isocyanatethylmethacrylat (IEM) oder mit m-Isopropenyl- γ , γ -dimethylbenzylisocyanaten (m-TMI) und Polysiloxan-Bisurethan-Dimethacryla-

ten erzielt werden, wie es in den US-Patenten Nrn. 4 486 577 und 4 605 712 beschrieben ist. Andere bekannte Vernetzungsmittel sind die Reaktionsprodukte von Polyvinylalkohol, ethoxylierter Polyvinylalkohol oder von Polyvinylalkohol-Coethylen mit 0,1 bis 10 Mol % Vinylisocyanaten, wie IEM oder m-TMI.

5

Die fertigen Copolymere können leicht ausgehärtet werden, um mittels bekannter Verfahren Formen zu gießen, wie UV-Polymerisation, Verwendung von freien, radikalischen, thermischen Iniatoren oder Hitze oder von Kombinationen davon, wie dies allgemein bei der Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen verwendet wird. Repräsentative, radikalische, thermische Polymerisationsinitiatoren sind organische Peroxide, wie Acetalperoxid, Lauroylperoxid, Decanoylperoxid, Stearoylperoxid, Benzoylperoxid, tertiäres Butylperoxypivalat, Peroxydicarbonat und ähnliches, die in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gewichtsprozent der gesamten Monomermischung verwendet werden. Repräsentative UV-Initiatoren sind solche, die in dem Stand der Technik bekannt sind, wie Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Darocure 1173, 1164, 2273, 1116, 2959, 3331 (EM Industries) und Igracure 651 und 184 (Ciba-Geigy).

15

20

Zusätzlich zu den oben erwähnten Polymerisationsinitiatoren und Vernetzungsmittel kann die Monomermischung und der daraus resultierende Copolymer nach der Erfindung auch zusätzliche Materialien aufweisen, wie Farbmittel, Härtungsmittel, UV-absorbierende Mittel und andere Materialien, wie sie auf dem Gebiet der Kontaktlinsen bekannt sind.

25

Die erzielten Polymere nach der Erfindung können zu Kontaktlinsen durch Spinngießverfahren, wie solche, die in den US-Patenten Nrn. 3 408 429 und 3 496 254 offenbart sind, sowie durch andere bekannte Verfahren, wie Form-

pressen gemäß den Offenbarungen in den US-Patenten Nrn. 4 084 459 und 4 197 266, geformt werden.

5 Die Polymerisierung kann entweder in einem Spinnwerkzeug oder in einem stationären Werkzeug gemäß der gewünschten Form der Kontaktlinse durchgeführt werden. Die so erzielte Kontaktlinse kann ferner einer mechanischen Bearbeitung, soweit dies erforderlich ist, unterworfen werden. Die Polymerisation kann ferner in einem Werkzeug oder Behälter durchgeführt werden, um ein Linsenmaterial in Form eines Knopfes, einer Platte oder eines Stabes zu erzie-
10 len, wobei diese Formen weiter verarbeitet werden können (z.B. Schneiden oder Polieren via Drehbank oder Laser), um eine Kontaktlinse mit der gewünschten Form herzustellen.

15 Die nach der Erfindung hergestellten Hydrogele sind Sauerstoff-transportierend, hydrolytisch stabil, biologisch inert und transparent. Die Monomere und Copolymere, die nach der Erfindung verwendet werden, sind leicht zu polymerisieren, um dreidimensionale Netzwerke zu bilden, welche den Transport von Sauerstoff erlauben, und sind optisch klar, fest und hydrophil.

20 Die Erfindung stellt Materialien bereit, die für die Herstellung von Prothesen, wie Herzklappen und intraokulare Linsen, von optischen Kontaktlinsen oder als Folien nützlich verwendet werden können. Insbesondere betreffen die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung Kontaktlinsen.

25 Die Erfindung stellt somit Herstellungsartikel bereit, die für biomedizinische Vorrichtungen verwendet werden können, wie chirurgische Vorrichtungen, Herzklappen, Gefäßersatz, intrauterine Vorrichtungen, Membranen und andere Folien, Diaphragma, chirurgische Implantate, Blutgefäße, künstliche Harnröhren, künstliche Brustgewebe und Membranen, die in Kontakt mit Körperflüssig-

keiten außerhalb des Körpers gelangen können, z.B. Membranen für die Nierendialyse und für Herz/Lungenmaschinen und ähnliches, Katheter, Mundschutz, Gebißliner, intraokulare Vorrichtungen und insbesondere Kontaktlinsen.

5 Es ist bekannt, daß beispielsweise Blut einfach und schnell beschädigt werden kann, wenn es in Kontakt mit künstlichen Oberflächen kommt. Eine synthetische Oberfläche, die sich antithrombotisch und nicht-hämolytisch zu Blut verhält, ist für Prothesen und Vorrichtungen, die in Zusammenhang mit Blut verwendet werden, notwendig.

10

Die folgenden Beispiele beschreiben weiter die Erfindung.

Beispiel 1

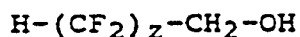
15

Herstellung von Allyloxyoctafluorpentan

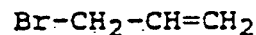
20

In einen Dreihalsrundkolben, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist, wird Allylbromid (16,9 g; 0,14 Mol), Octafluor-1-pentanol (27,2 g; 0,1 Mol), Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (1,7 g; 0,005 Mol), 10 ml von 50% Natriumhydroxid und 125 ml von Tetrahydrofuran gegeben. Die unten dargestellte Reaktion ist nach 6-stündigem Reflux (70°C), wie durch GC bestimmt, vollendet. Die erzielte Lösung wird zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Produktschicht wird eingesammelt und destilliert (68°C/30 mm), wodurch 31 g (70 %) Ausbeute an Allyloxyoctafluor-

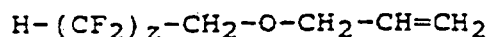
25 pentan erzielt werden.



+



PTC (TBAH/ 50% NaOH)



Wenn $z = 4$ und 6 ist, werden die jeweiligen Allyloxyoctafluorpentan- und Allyloxydodecafluorpentan-Seitenketten gebildet.

Beispiel 2

5

Herstellung von einem DP 100 Methacrylat-endabgedecktem-Poly 75 Mol% Dimethylsiloxan-co-25 Mol% Methylsiloxanhydrid-Prepolymer

10

In einen 1000 ml Rundkolben wird unter trockenem Stickstoff Octamethylcyclotetrasiloxan (371,9 g; 1,25 Mol), Tetramethylcyclotetrasiloxan (100,4 g; 0,42 Mol) und 1-3 Bis-methacryloylbutyltetramethyldisiloxan (27,7 g; 0,7 Mol) eingeführt. Als Initiator wird Trifluormethansulfonsäure (0,25 %; 1,25 g) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Es werden dann 10 g Natriumbicarbonat zugegeben und die Reaktionsmischung wird wieder über Nacht gerührt. Die erzielte Lösung wird dann gefiltert und unter hohem Vakuum bei 50°C angeordnet, um nicht-reagierte, cyclische Verbindungen zu entfernen. Die Monomerstruktur wird durch ^1H -NMR Spektroskopie ermittelt.

15

20

Beispiel 3

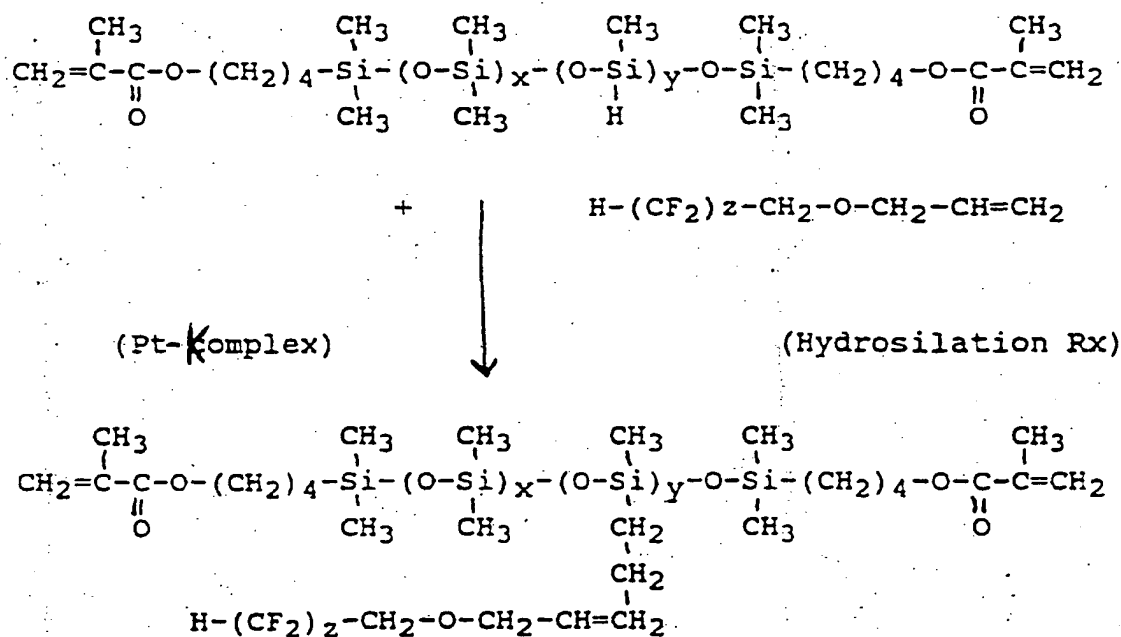
Herstellung eines DP 100 Methacrylat-endabgedecktem-Poly 75 Mol% Dimethylsiloxan-co-Poly 25 Mol% Methyloctofluorpentyloxypropyl-Siloxanmonomers (Octa-25)

25

In einen 500 ml Rundkolben, der mit einem magnetischen Rührer und mit einem Wasserkondensator ausgerüstet ist, werden 15 g (0,002 Mol) des Silikonhydridmonomers (wie im Beispiel 1, 2 hergestellt), 27,2 g (0,1 Mol) Allyl-

16.12.97

oxyoctafluorpentan (von Beispiel 2), 2,5 ml Tetramethyldisiloxan-Platinkomplex (Huels- 3% Pt in Xylen), 150 ml wasserfreies Tetrahydrofuran (THF) und 75 ml Dioxan unter trockenem Stickstoff gegeben. Die Reaktionsmischung, wie unten dargestellt, wird auf 75°C erhitzt und die Mischung wird mittels IR-Spektroskopie auf Verlust an Silikonhydrid überwacht. Nach Entfernung des Hydrids (3-4 Stunden) wird die Reaktionsmischung abgekühlt und nicht-reagiertes Allyloxyoctafluorpentan wird durch Erhitzen des Produktes unter hohem Vakuum auf 50°C für eine Stunde entfernt. Die Monomerstruktur wird durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestätigt.



worin y 10, 25 und 40 ist;

x + y 100 ist und

z 4 und 6 ist.

Beispiel 4

Herstellung eines Methacryloylpropyl-tris (dimethylsiloxy) silans

5 In einen Dreihalsrundkolben, der mit einem Thermometer und einem magnetischen Rührer ausgerüstet ist, wird Methacryloylpropyltrichlorsilan (2,5 g; 0,01 Mol), Dimethylchlorsilan (6,53 g; 0,069 Mol), Triethylamin (7,69 g; 0,076 Mol) und 25 ml von wasserfreiem Diethylether gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf -15°C abgekühlt und destilliertes Wasser (5 g; 0,28 Mol) wird langsam
10 zugefügt. Die Reaktion wird langsam auf Raumtemperatur angehoben und die Reaktion wird über Nacht gerührt. Die erzielte Lösung wird zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Etherschicht wird eingesammelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, gefiltert und der Diethylether wird unter Verwendung eines Drehverdampfers entfernt. Das erzielte Öl wird unter Vakuum de-
15 stilliert (83-93°C/1 mm), wodurch 51,4 % Ausbeute an 97,5 % reinem (gemäß Bestimmung durch GC) Methacryloylpropyl-tris (dimethylsilyloxy) silan erzielt werden.

Beispiel 5

20

Herstellung eines Methacryloylpropyl-tris (octafluorpentyloxypropyldimethylsilyloxy) silans

In einen 200 ml Rundkolben werden Methacryloylpropyl-tris (dimethylsilyloxy)
25 silan (5,0 g; 0,013 Mol), Allyloxyoctafluorpentan (21,4 g; 0,079 Mol), 0,005 ml Platindivinyl-Komplex (Huels) und 50 ml Tetrahydrofuran gegeben. Die Lösung wird für eine Stunde refluxiert, wobei das Silikonhydrid reagiert, wie dies durch ¹H-NMR Spektroskopie gezeigt wurde. Das Tetrahydrofuran und das nicht-reagierte Allyloxyoctafluorpentan wird mittels eines Drehverdampfers entfernt

(50°C bei 30 mm), was zu einer quantitativen Ausbeute an Methacryloylpropyltris (octafluorpentyloxypropyldimethylsilyloxy) silan führt.

Beispiel 6

5

Physikalische Eigenschaften von Folien, gegossen mit 25 Mol% Octafluor (Octa-25) mit Dimethacrylamid (DMA)

Alle Folien, die für die Bestimmung der physikalischen und mechanischen
10 Eigenschaften gegossen wurden, wurden gemäß dem folgenden Verfahren
hergestellt. Die Folien wurden zwischen silanisierten Glasplatten unter Ver-
wendung einer Teflondichtung gegossen. Der UV-Initiator war Darocur 1173
(0,5 % Konzentration). Die Aushärtungsbedingungen bestanden in der
Bestrahlung der Folien für zwei Stunden mit UV-Lampen bei einer Intensität
15 von 3.700 uW/cm². Nach der Aushärtung wurden die Folien in 2-Propanol über-
nacht bei Raumtemperatur (300% Expansion) extrahiert, für zwei Stunden bei
Raumtemperatur getrocknet und für zwei Stunden in gepufferter Salzlösung
gekocht. Die Folien wurden bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften, ihrer
Sauerstoffpermeabilität und ihrer hydrolytischen Stabilität geprüft. Der Test auf
20 hydrolytische Stabilität bestand in der Erhitzung von Testproben auf 80°C in
einer gepufferten Salzlösung und in der Bestimmung des Gewichtsverlustes
nach 3, 5 und 7 Tagen.

Die Tabelle 1 zeigt den Extrakt, den Wassergehalt, die Sauerstoffpermeabilität
25 und die mechanischen Daten für Folien, die mit DP100 Methacrylat-endabge-
decktem 25 Mol% Octafluor (Octa-25) mit Dimethylacrylamid (DMA) gegossen
wurden. Um die Komponenten zu lösen, war kein Co-Lösungsmittel notwendig.
Die Folien waren transparent.

Tabelle 1

Extrakt, Wassergehalt, Sauerstoffpermeabilität und mechanische Daten für
 5 Formulierungen auf Octafluorsiloxan/DMA-Basis

Mischung	% Extrakt	% Wasser	DK	Modul	% Dehnung	Zug- festigkeit	Reiß-
----------	-----------	----------	----	-------	-----------	--------------------	-------

10	100/0	11,97	0,00	530	55	40	18	1,5
	90/10	8,57	6,39	397	188	38	48	1,5
	80/20	7,24	18,18	223	219	34	48	3,3
	75/25	6,80	25,56	134	222	29	44	4,1
	70/30	5,78	30,94	138	210	63	68	3,1

15

Beispiel 7

20 Vergleichsbeispiel - Verbesserte Löslichkeit von 25 Mol % Octafluor (Octa-25)
mit hydrophilen Monomeren, verglichen mit Siloxanen, die nicht die -CF₂-H
terminale Gruppe aufweisen

25 Die Formulierungen wurden aus 70 Teilen eines DP 100 Methacrylat-endabge-
 decktem Polydimethylsiloxan mit 30 Teilen DMA hergestellt. Die Formulierung
 ergab eine phasengetrennte Mischung. Polydimethylsiloxan und DMA waren
 inkompatibel. Mit dieser Mischung wurde kein Versuch für das Gießen von
 Folien durchgeführt. Es wurden ferner Lösungen hergestellt aus DP 100
 Methacrylat-endabgedecktem Polydimethylsiloxan, das 25 Mol% Nonafluor-

Seitenkette enthielt (d.h., die terminale $-CF_2-H$ Bindung wurde durch eine terminale, vollständig fluoridierte $-CF_3$ Gruppe ersetzt), mit 30 Teilen DMA.

Es wurde eine phasenge trennte Mischung erzielt. DMA und Polysiloxan waren nicht kompatibel. Es wurde kein Versuch für das Gießen von Folien mit dieser Mischung durchgeführt.

Beispiel 8

Foliendaten - Fluorsiloxan/DMA/VDMO

Tabelle 2 zeigt den Extrakt, den Wassergehalt, die Sauerstoffpermeabilität und die mechanischen Eigenschaftsdaten für Folien, die aus DP100 Methacrylat-endabgedecktem 25 Mol% Octafluorsiloxan mit DMA und Vinyl dimethyloxazolidinon (VDMO) als hydrophile Monomere hergestellt wurden. Alle hergestellten Folien waren transparent.

Tabelle 2

Mischung	% Extrakt	% Wasser	DK	Modul	% Dehnung	Zugfestigkeit	Reißfestigkeit
70/30	5,8	34	145	180	40	47	3,1
70/30/1	6,4	33	132	156	39	37	2,9
70/30/3	5,9	37	102	106	36	22	2,5
70/30/5	5,0	42	66	103	50	30	2,6

Mischung	% Extrakt	% Wasser	DK	Modul	% Dehnung	Zugfestigkeit	Reißfestigkeit
70/30	5,8	34	145	180	40	47	3,1
70/30/1	6,4	33	132	156	39	37	2,9
70/30/3	5,9	37	102	106	36	22	2,5
70/30/5	5,0	42	66	103	50	30	2,6

Beispiel 9Foliendaten - Fluorsiloxan/TRIS/DMA/NVP

5

Die Tabellen 3 und 4 zeigen den Extrakt, den Wassergehalt, die Sauerstoff-permeabilität und die mechanischen Eigenschaftsdaten für Folien, die aus 25 Mol% Octafluorsiloxan mit Methacryloxypropyl-tris (trimethylsiloxy) silan (TRIS), DMA und N-Vinylpyrrolidinon (NVP) gegossen wurden.

10

Tabelle 3

15

Mischung	% Wasser	DK	Modul	Reißfestigkeit
80/0/20/0	17	186	155	1,8
80/0/15/5	17	212	170	2,4
80/0/10/10	15	183	195	1,9
80/0/5/15	16	186	190	2,0
70/0/30/0	28	108	190	3,0
70/0/20/10	25	112	217	3,5
70/0/10/20	27	130	212	2,5
75/0/5/25	24	160	179	1,4
40/10/10/40	52	52	71	2,3

25

Tabelle 4

25 Mol % Octafluorsiloxan/TRIS/DMA/NVP/EGDM - Formulierung

5	Mischung	% Wasser	Eigenschaften		
			DK	Modul	Reißfestigkeit
	50/0/10/40/0,2	41	65	171	2,4
	40/10/10/40/0,2	46	63	83	2,3
10	25/25/10/40/0,2	51	81	32	4,5
	10/40/10/40/0,2	54	76	20	9,2

Alle Formulierungen enthielten 20 Teile Hexanol.

EGDMA ist Ethylenglycoldimethacrylat.

15

Beispiel 10Foliendaten - Tris-Fluorsiloxan/DMA

20

Folien wurden aus Octafluor-substituiertem Tris-Meth-acrylat (wie in Beispiel 5 hergestellt) unter Verwendung von DMA als Co-Monomer gegossen. Eine 70/30 Octafluor-substituierte Tris-Methacrylat/DMA - Formulierung besaß einen Wassergehalt von 25 %, ein Dk von 42, ein Modul von 107 g/mm² und eine

25 Reißfestigkeit von 3,7 g/mm. Ferner wurden Folien aus Octofluor-substituiertem Tris-Methacrylat und NVP Mischungen gegossen. Die erzielten Folien waren ohne die Gegenwart eines Co-Lösungsmittels in der Monomermischung transparent. Eine 70/30/0,5 Octafluor-substituierte Tris-Methacry-

lat/NVP/EGDMA - Formulierung hatte einen Wassergehalt von 25 %, einen Dk von 45, ein Modul von 107 g/mm² und eine Reißfestigkeit von 3,7 g/mm.

5

Beispiel 11

Formgießen von Linsen auf Octafluorsiloxan-Basis

10

Linsen wurden gegossen unter Verwendung der DP 100 Methacrylat-endabgedeckten 25 Mol% Octafluor-Seitenkettensiloxan/DMA/Darocur 1173 (70/30/0,5) - Formulierung und unter Verwendung der im Beispiel 8 aufgezeigten Aushärtungsbedingungen. Die Gesamtausbeute von kosmetisch akzeptablen Linsen war 40 %. Nach einer 2-Propanol- und einer gepufferten Kochsalzextraktion zeigten die erzielten Linsen eine ausgezeichnete Benetzbarkeit.

15

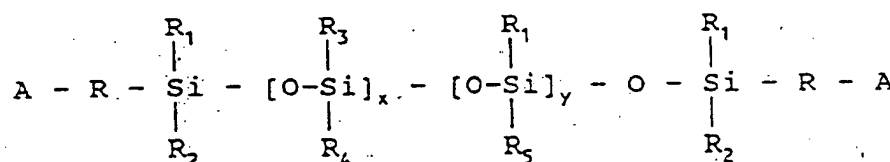
Alle Formulierungen enthielten ferner 20 Teile Hexanol. Hydroxyethylmethacrylat-Vinylcarbonat (HEMAVC) und Ethylendiglycolmethacrylat (EDGMA) wurden als Vernetzungsmittel verwendet.

5

Ansprüche

1. Siloxan enthaltendes Monomer mit wenigstens einer fluorierten Seiten-
gruppe und mit der allgemeinen schematischen Darstellung:

10



15

,worin

R eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen
den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann;

20

$R_1 - R_4$ unabhängig voneinander ein monovalenter Kohlenwasser-
stoffrest oder ein Halogen-substituierter, monovalenter Kohlenwasser-
stoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sein kann, der zwischen den
Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann;

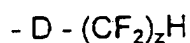
$x \geq 0$ ist;

$y \geq 1$ ist;

25

$x + y = 2$ bis 1000;

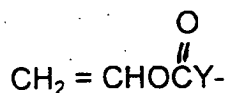
R_5 eine fluorierte Seitengruppe mit der allgemeinen schematischen
Darstellung



ist, worin z 1 bis 20 ist;

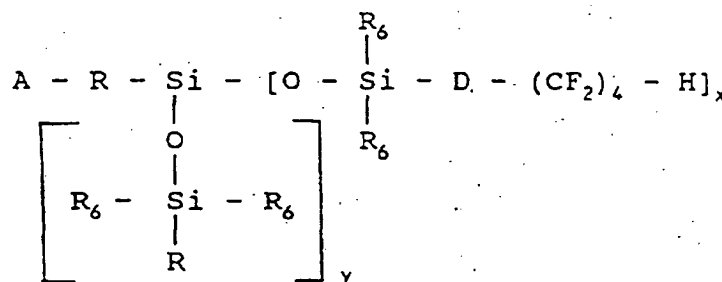
D eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann; und

A eine aktivierte, ungesättigte Gruppe oder eine Gruppe ist, die durch die allgemeine Formel dargestellt ist:



, worin Y -O-, -S- oder -NH- ist.

2. Fluoriertes, sperriges, Polysiloxanylalkyl(meth)acrylat enthaltendes Monomer mit der allgemeinen schematischen Darstellung:



worin

A eine aktivierte, ungesättigte Gruppe ist;

R_6 CH_3 oder H ist;

R eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann;

D eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann;

x 1, 2 oder 3 ist;

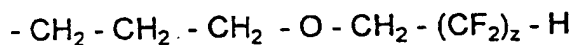
y 0, 1 oder 2 ist; und

$x + y = 3$.

3. Monomer nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin die fluorierte Seitengruppe eine Alkyloxyperfluoralkylgruppe umfaßt.

4. Monomer nach Anspruch 3, worin die fluorierte Seitengruppe aus Propyloxyoctafluorpentanen, Propyloxytetrafluorpropanen und Propyloxydodecafluorheptanen ausgewählt ist.

5. Siloxan enthaltendes Monomer nach Anspruch 3, worin die fluorierte Seitengruppe durch die Formel



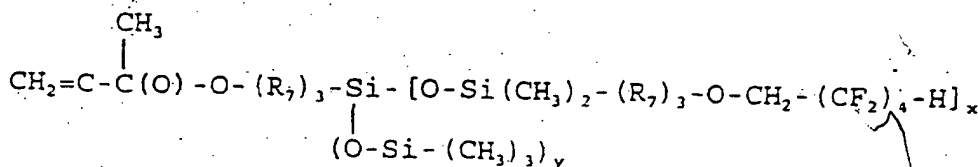
dargestellt ist, worin z 1 bis 20 ist.

6. Siloxan enthaltendes Monomer nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin A eine aktivierte, ungesättigte Gruppe ist, die aus Estern und Amiden der Acryl- und Methacrylsäure ausgewählt ist.

7. Siloxan enthaltendes Monomer nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin das Siloxan enthaltende Monomer eine Wiederholungszahl von 2 bis 200 Siloxyeinheiten aufweist.

8. Siloxan enthaltendes Monomer nach Anspruch 7, worin das Siloxan enthaltende Monomer 100 sich wiederholende Siloxyeinheiten aufweist.

9. Fluoriertes, sperriges, Polysiloxanylalkyl enthaltendes Monomer mit der Formel:



, worin $R_7 - CH_2$ ist;

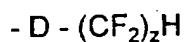
x 1, 2 oder 3 ist;

y 0, 1 oder 2 ist; und

$x + y = 3$.

5

10. Verfahren zur Verbesserung der Löslichkeit eines Polysiloxan enthaltenden Monomers in einem hydrophilen Monomer, welches ein Anheften einer polaren, fluorierten Seitengruppe mit einem Wasserstoffatom, das an ein terminales, Difluor-substituiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, an das Polysiloxan enthaltende Monomer umfaßt, wobei die fluorierte Seitengruppe die schematische Darstellung



hat, worin

z 1 bis 20 ist und

15

D eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann.

11. Monomermischung mit wenigstens einem Polysiloxan enthaltenden Monomer nach einem der Ansprüche 1 - 9 und wenigstens einem hydrophilen Monomer.

20

12. Monomermischung nach Anspruch 11, worin die Monomermischung ferner wenigstens ein zusätzliches Siloxan enthaltendes Monomer umfaßt.

25

13. Monomermischung nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, worin die Monomermischung ferner wenigstens einen Initiator oder wenigstens einen Vernetzer umfaßt.

14. Monomermischung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, worin das hydrophile Monomer ein Vinyl enthaltendes Monomer oder ein Acryl enthaltendes Monomer ist.
- 5 15. Monomermischung nach Anspruch 14, worin das Vinyl enthaltende, hydrophile Monomer aus N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, N-Vinylformamid und N-Vinylpyrrolidon ausgewählt ist, und worin das Acryl enthaltende, hydrophile Monomer aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, Glycerinmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylamid,
10 Methacrylsäure, Acrylsäure und N,N-Dimethylacrylamid ausgewählt ist.
16. Monomermischung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, worin die Monomermischung mehr als ein hydrophiles Monomer umfaßt.
- 15 17. Monomermischung nach Anspruch 16, worin die hydrophilen Monomere N,N-Dimethylacrylamid und N-Vinylpyrrolidon sind.
18. Monomermischung nach einem der Ansprüche 11 bis 17, worin das Polysiloxan enthaltende Monomer mit einer polaren, fluorierten Seitengruppe in
20 einer Menge von 10 - 85 Gew.-% vorliegt.
19. Monomermischung nach Anspruch 18, worin die Menge 20 - 70 Gew.-% beträgt.
- 25 20. Monomermischung nach Anspruch 19, worin die Menge 25 - 40 Gew.-% beträgt.
21. Verfahren zur Herstellung eines fluorierten, Polysiloxan enthaltenden Polymers, welches die Schritte (a) der Bereitstellung einer Monomermi-

schung nach einem der Ansprüche 11 - 20 und (b) des Aushärtens dieser Monomermischung umfaßt.

22. Polymerisationsprodukt, umfaßend wenigstens ein Polysiloxan enthalten-
des Monomer, das eine polare, fluorierte Seitengruppe mit einem Wasser-
stoffatom aufweist, das an das terminale, Difluor-substituierte Kohlenstoff-
atom gebunden ist, und wenigstens ein hydrophiles Monomer, wobei die flu-
orierte Seitengruppe die allgemeine, schematische Darstellung aufweist:



, worin

z 1 bis 20 ist und

D eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die zwischen
den Kohlenstoffatomen Etherbindungen haben kann.

23. Polymerisationsprodukt nach Anspruch 22, worin das Polysiloxan enthal-
tende Monomer gemäß einem der Ansprüche 1 - 9 definiert ist.

24. Polymerisationsprodukt, umfaßend eine Monomermischung nach einem
der Ansprüche 11 - 20.

25. Polymerisationsprodukt nach einem der Ansprüche 22 - 24, worin das
Polymerisationsprodukt ein Hydrogel ist.

26. Kontaktlinse, hergestellt aus einem Polymerisationsprodukt nach einem der
Ansprüche 22 - 25.